

80 MAR 2005



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

PCT/CH 03 / 00653

REC'D 14 OCT 2003

WIPO

PCT

PT 4

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 03. Okt. 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY

Patentgesuch Nr. 2002 1630/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Flammschutzschicht.

Patentbewerber:
Incoat GmbH
Alte Landstrasse 105
8803 Rüschlikon

Anmeldedatum: 30.09.2002

Voraussichtliche Klassen: C08K

Flammschutzschicht

Die Erfindung bezieht sich auf die Beschichtung von wärmeempfindlichen Materialien aus Polymeren und polymerartigen und/oder natürlichen Fasern mit keramischen Titanoxidschichten, welche eine oder mehrere Schutzwirkung erfüllen und damit die Sicherheit im täglichen Umgang mit leicht entflammaren und/oder leicht zu verunreinigenden Werkstoffen erhöhen. Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung und Verwendungen der Schutz- und/oder Funktionsschicht.

Das Brennverhalten von Materialien (Textilien, Folien und Behälter aus Kunststoffen) und deren Einschätzung des Brandrisikos sind von großer Bedeutung weil sie stets den Menschen umgeben. Textilien werden beispielsweise in einer Vielzahl von Anwendungen, hauptsächlich als Kleidung, Heimtextilien und technische Textilien, eingesetzt. Der Verbrennungsprozess wird durch Erwärmung, Zersetzung und Zündung des brennbaren Werkstoffes eingeleitet. Je nach seiner Beschaffenheit wird der Werkstoff unter Wärmeeinwirkung zunächst schmelzen, fließen oder unverändert bleiben und sich bei weiterer Energiezufuhr schließlich zersetzen und dabei Wärme entwickeln. Nach Zündung des brennbaren Werkstoffes findet die Flammenausbreitung über seine zersetzte Oberfläche statt, wobei die Geschwindigkeit der Flammenausbreitung mit der Wärmeabgabe des Materials einhergeht. Neben der Entzündbarkeit sind deshalb Flammenausbreitung und der Grad der Wärmeabgabe brandbestimmender Parameter.

Flammhemmende Materialien gelten als wichtiger vorbeugender Schutz. Es wird unterschieden zwischen Materialien, welche nachträglich imprägniert werden und den permanent schwerentflammaren Materialien, bei denen ein entsprechendes Copolymer in das Faserpolymer integriert wird, wie bei den Trevira CS Textilien. Bekannte schwerentflammare Fasern sind beispielsweise Phosphorsäure-Copolymer enthaltendes Polyesterterphthalat. Es werden auch natürliche Fasern mit schwerentflammaren Fasern kombiniert (Bsp. Wolle/Kevlar®).

Eine nachträgliche chemische Behandlung der Materialoberfläche kann durch Eintauchen in eine Lösung bestehend aus anorganischen Salzen wie NH_4 -Salzen, ZnCl_2 , aus Phosphor- (THPC), Brom-, Zirkon- oder Titanhaltigen Verbindungen und anschließendes Trocknen sein.

1530-02

Die thermischen Eigenschaften werden auch durch die Zugabe von Nanofüllern aus beispielsweise Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) erhöht. Der Grad der Wärmeabgabe (RHR = Rate of Heat Release) von nano-Ton haltigen Polyamid-6 Geweben wurde um 40% gegenüber dem reinen Gewebe reduziert. Die Beschichtung von 0.3 cm dicken PA-6 Plättchen mit einer 50 µm dicken Polysiloxan-Schicht resultierte in einem 30 % tieferen RHR-Wert und einer nicht vollständigen Verbrennung mit hohem CO-Gehalt. In einem weiteren Ansatz wurde Polyamid-6 Pulver und Polyamid-6/nano-Ton Pulver mit Organosilicon beschichtet. Die plasmapolymersierte Schicht bewirkte beim Polyamid-6 /nano-Ton-Pulver eine Zunahme der LOI-Werte (LOI = Limiting Oxygen Index).

Titandioxid wird beispielsweise als weißes Pigment aufgrund des hohen Brechungsindex im sichtbaren Bereich des Lichtes in Farben, als Beschichtung auf dem Papier (25%) und als Füller in Gummi und Kunststoffen (15 %) verwendet. Weltweit werden mehr als 3 Mio. Tonnen Titandioxid für diese Anwendungen produziert.

Bekannte Eigenschaften von Titandioxid sind neben dem hohen Brechungsindex, die hohe Transparenz im sichtbaren und im Infrarot-nahen Wellenlängenbereich, die hohe dielektrische Konstante, ein sehr guter Verschleißschutz, chemische Inertheit und hervorragende thermische Eigenschaften (Schmelzpunkt von Rutil: 1843 °C). TiO_2 kristallisiert in drei Modifikationen: tetragonales Rutil und Anatase sowie orthorombisches Brookit. Brookit wird in dünnen Schichten unter speziellen Konditionen hergestellt. Rutil ist für optische Anwendungen interessant, währenddem Anatase effizienter betreffend den photokatalytischen Eigenschaften ist.

Zahlreiche Oxide von Titan liegen vor, wobei Ti_4O_7 bei Raumtemperatur metallisch ist, die anderen TiO_x , mit 0.70 x 1.30 sind Halbleiter. $\text{TiO}_{1,0}$ ist bronzefarbig und leicht oxidierbar.

Es ist bekannt, dass die Modifikationen von TiO_2 von der Beschichtungstechnik, den Beschichtungsparametern und der Beschichtungskonfiguration abhängen. Meistens werden TiO_2 -Schichten mit Elektronenstrahlverdampfung oder Metall-organisch chemischer Verdampfung (MOCVD) oberhalb 300 °C hergestellt. TiO_2 -Schichten, welche mit reaktiver Verdampfung oder Plasma-aktivierter chemische Verdampfungsmethoden (PACVD) unterhalb 300 °C hergestellt werden, sind üblicherweise amorph und weniger dicht.

Andererseits können amorphe oder kristalline TiO -, Ti_2O_3 -, oder TiO_2 -Schichten unterhalb 200 °C mit Methoden, welche durch eine höhere Teilchenenergie charakterisiert sind - wie reaktive RF-Magnetron Sputtern (Kathodenzerstäubung) und Ionenstrahl-assistierte

1630-03

Abscheidungen - erzeugt werden. Mit einer reaktiven Kathodenzerstäubung kann entsprechend der Wahl der Beschichtungsparameter, kristallines TiO_2 in der stabilen Kristallstruktur Rutil oder der metastabilen Modifikation Anatase auf ein ungeheiztes Material abgeschieden werden.

Die vorliegende Erfindung konzentriert sich auf die Verwendung von keramischen Titanoxid-Schichten TiO_x mit $0.5 \leq x \leq 2.0$ infolge der hervorragenden thermischen Stabilität, der photokatalytischen Aktivität und der oekotoxikologischen sowie physiologischen Relevanz von Titanoxiden.

Die Aufgabe der Erfindung ist die Verhinderung der direkten Wechselwirkung von Wärme und Sauerstoff sowie anderen reaktiven Gasen mit dem zu schützenden Material (enthält reaktive C-, O-, und H-Verbindungen) und das Substrat thermisch zu isolieren. Dies wird mit einer Bedeckung der Oberfläche von Materialien (textilen Geweben, Membranen, Folien, Pulvern, Gitter, Fasern, Behälter, etc.) mit einer dünnen Schutz- und/oder Funktionsschicht (10 - 1000 nm) und/oder der Einlagerung von Teilchen aus Titanoxiden erreicht. Dadurch wird die Entflammbarkeit der zu schützenden Materialien herabgesetzt, und zwar je näher der Sauerstoffgehalt bei $x = 2.0$ ist, desto thermisch stabiler ist die TiO_x -Schicht. Zusätzlich wird die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe reduziert und flüchtige Verbindungen werden gehindert, während der Verbrennung zu entweichen. Es handelt sich in diesem Fall um einen **passiven Flammenschutz**, der die Reaktion der Umgebung mit dem Substrat reduziert.

Bezüglich der Schicht wird die Aufgabe erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Schutz- und/oder Funktionsschicht aus Titanoxiden besteht, welche in der Grundsicht einen Sauerstoff-Gehalt von 33.5 - 65.5 at% aufweisen und deren Oberschicht durch die Prozessführung oder mit einer anschliessenden Postoxidation der Sauerstoff-Gehalt auf 66.6 at% erhöht wird. Die Stöchiometrie von beträgt dementsprechend TiO_x mit $x = 0.5 \leq x \leq 2.0$ und die Schicht kann amorph oder kristallin sein. Die Beschichtung wird dieselbe Rolle bei der thermischen Degradation der verschiedenen Kunststoffe spielen. Es ist deshalb auch vorstellbar, Titandioxid als Füller (Nanopartikel) dem Polymer zuzumischen. Ein prozesstechnischer Vorteil der Erfindung liegt darin, dass die Stöchiometrie und/oder die Kristallstruktur für den Flammenschutz nicht definiert werden muss und deshalb die Depositionsrate unter Anwendung verschiedener Verfahren optimiert werden kann.

Die **Multifunktionalität** der Schutzschicht kann der jeweiligen Anwendung angepasst werden. Die Kombination mit dem photokatalytischen Prozess an der Oberfläche von TiO_2 ,

1630-02

insbesondere falls vorliegend in der Anatase-Kristallstruktur, ermöglicht gleichzeitig den passiven Flammenschutz mit dem **photokatalytisch aktiven Hygieneschutz** zu kombinieren. Dies ist vor allem für Textilien und Membranen, welche der Mensch als Kleidung, Vorhänge und in der Wasseraufbereitung benötigt von großer Wichtigkeit. Die photokatalytisch aktive Hygieneschutzschicht besitzt die Fähigkeit, organische Verbindungen (Verunreinigungen, Bakterien, etc.) an der Oberfläche von TiO_2 zu zerstören und dank der Reduktion des Kontaktwinkels zwischen Wasser und der Oberfläche von TiO_2 resultiert unter UV-Einstrahlung ein Selbstreinigungs-Effekt, der den passiven Flammenschutz synergetisch verstärkt. In diesem Fall handelt es sich um einen **reaktiven Flamm-schutz**.

In der Figur 1 ist ein Querschnitt des Substrates (1) schematisch dargestellt, das eine Folie, ein Gewebe, eine Faser oder ein Behälterteil sein kann und auf einer Seite mit einer Titanoxid(en)-Schicht (2) versehen ist. In der Figur 2 ist das Substrat (1) auf beiden Seiten mit je einer Titanoxid(en)-Schicht (2) versehen. Die Figur 3 zeigt schematisch, dass die Titanoxid(en)-Schicht (2) aus einer Grundschrift (3) besteht, welche die Titanoxide TiO_x mit $0.5 \leq x \leq 2.0$ enthält und einer dünnen Oberschicht (4), welche aus TiO_2 besteht und welche vorzugsweise die tetragonale Kristallstruktur Anatase aufweist. In der Figur 4 ist das Substrat (1) als eine Faser dargestellt, auf der eine leitfähige Zwischenschicht aus Titanoxid (5) abgeschieden ist und darüber liegt eine dünne Grundschrift (3) oder eine dünne Oberschicht (4).

Die Multifunktionalität der Titanoxid(e)schichten (2) kann noch erhöht werden, falls die Schichten als passive Diffusionsschutzschicht, welche die Diffusion der Additive aus dem Material (1) verhindert und dadurch die Biokompatibilität von Materialien (1) erhöht und/oder als passive Verschleißschutzschicht mit interessanten optischen Eigenschaften eingesetzt werden.

Die Abscheidung der leitfähigen Titanoxid-Schicht, beispielsweise einer Ti_4O_7 -Schicht ($\text{TiO}_{0.57}$) (5) auf nicht-leitenden Substraten (1) - und insbesondere auf polymerartigen Fasern und Pulvern reduziert den Anti-Statik-Effekt der Gewebe. Die Postoxidation der obersten Atomlagen der Ti_4O_7 -Schicht (5) zu einer TiO_2 -Schicht (4) ermöglicht wiederum die Kombination mit den anderen Schutzfunktionen (Flammschutz und/oder Hygieneschutz).

Hinzu kommt, dass ganz allgemein nahezu jede dünne Beschichtung den Vorteil hat, dass die mechanischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften des Grundmaterials erhal-

ten bleiben. Dies ist insbesondere wichtig bei einer Faserbehandlung, weil diese anschließend noch mehrere Verarbeitungsprozesse zu überstehen haben.

Falls eine erfindungsgemäße TiO_x -Schicht (2) auf ein Substrat (1) abgeschieden werden soll, ist es oft vorteilhaft, die Haftung dieser keramischen Schicht (2) zu erhöhen. Die Vorbehandlung erfolgt zweckmäßig mit einer Plasma-Aktivierung der zu behandelnden Oberfläche oder mit einer hauchdünnen polaren Plasmaschicht von wenigen nm Dicke. In einem ersten Fall wird die keramische Beschichtung direkt anschließend an die Aktivierung abgeschieden, in einem zweiten Fall kann die polare Schicht jahrelang die Oberflächenspannung der Kunststoff-Oberfläche auf $> 50 \text{ mN/m}$ oder falls notwendig sogar auf $> 70 \text{ mN/m}$ stabilisieren. Für eine langzeitstabile polare Schicht wird auf die WO 99/39842 verwiesen, nach welcher für eine polare Beschichtung ein wasserfreies Prozessgas eingesetzt wird, das mindestens je eine auch substituierte Kohlenwasserstoffverbindung mit bis zu acht C-Atomen und ein anorganisches Gas enthält.

Die Beschichtungstechniken und Prozessparameter werden den Anforderungen an das zu beschichtende Substrat angepasst. In der Tabelle 1 sind ausgewählte keramische Titanoxid-Schutzschichten und ihre Schutz- und/oder Funktionswirkung aufgeführt. Im Folgenden werden einige Beispiele aufgeführt, welche die Abscheidung der in der Tabelle 1 erwähnten Titanoxid-Schutzschichten ermöglichen:

Beispiel 1: Reaktiver RF-Magnetron Sputterprozess mit anschliessender Postoxidation

Abscheidung einer dünnen $\text{TiO}_{1,0}$ -Schicht (3) (vorzugsweise 10 - 200 nm) auf einer Faser (1) oder einem flachen Substrat (1) oder Behälter (1) mit einem reaktiven Sputterprozess von einem Titan-Target mit einem Gemisch von Prozessgasen aus Argon und Sauerstoff. Anschließend wird durch die Änderungen der Plasmabedingungen (Variante 1a) und/oder durch eine thermische Behandlung oder mit einem Sauerstoff-Plasma eine Postoxidation an der Proben-Oberfläche durchgeführt (Variante 1b). Je nach Anwendung genügt es, wenn nur die obersten Atomlagen von Titanmonoxid (3) zu Titandioxid (4) oxidiert werden. Die Eindringtiefe der Postoxidation hängt von der Dichte der $\text{TiO}_{1,0}$ -Schicht (3) und von den Prozessbedingungen ab.

Target:	Titan-Metall (99.98 %)
Substrat:	Faser, Folie, Membran, Textil, Behälter
Leistung:	500 Watt (1.6 W/cm^2), Gleichstrom gepulst oder Radiofrequenz
Bias:	Erde

1630/02

Prozessdruck: $3 \cdot 10^{-2}$ mbar
Prozessgase: 50 sccm Ar, 30 sccm O₂
Prozesszeit: 1 min.

Variante 1a: TiO_{2,0}-Schicht am Schluss des Prozesses (4)

In den letzten 20 sec. des Plasmaprozesses wird der Sauerstofffluss auf 70 sccm erhöht um die polykristalline Anatase-Modifikation an der Schichtoberfläche zu erzeugen. Die kurzzeitige Erhöhung des Prozessdruckes wirkt sich auf die Schichteigenschaften (4) günstig aus, welche sich durch eine tiefere Dichte und dadurch mit einer größeren aktiven Oberfläche auszeichnen.

Variante 1b: Postoxidation von TiO zu TiO₂ (4)
Leistung: 50 W Radiofrequenz, 100 W Höchsfrequenz oder 50 W Niederfrequenz
Prozessdruck: $5 \cdot 10^{-2}$ mbar
Prozessgase: 10 sccm Ar, 50 sccm O₂
Prozesszeit: 30 sec.

Beispiel 2: Plasma-Aktivierung und RF-Magnetron Sputtern von TiO₂

Es erfolgt eine Plasma-Aktivierung eines Kunststoffsubstrates (1), um die Adhäsion der Beschichtung zu erhöhen. Anschließend wird eine dünne TiO₂-Schicht (2) (vorzugsweise 10 - 200 nm) auf einer Faser oder einem flachen Substrat mit einem nicht-reaktiven Sputterprozess eines Titandioxid-Targets (Kristallstruktur Rutil oder Anatase) mit einem Gemisch von Prozessgasen aus Argon abgeschieden. Das Substrat kann auf Erde liegen oder an eine Vorlegespannung (Bias) gelegt werden, um die Dichte der Schicht zu beeinflussen.

Vorbehandlung:

Leistung: 50 W Radiofrequenz, 100 W Höchsfrequenz oder 100 W Niederfrequenz
Prozessdruck: $1 \cdot 10^{-1}$ mbar
Prozessgase: 50 sccm Ar, 30 sccm O₂
Prozesszeit: 20 sec.

Beschichtung:

Target: Titandioxid (99.8 %)

1530/02

Substrat: Faser, Folie, Membran, Textil, Behälter
Leistung: 1000 W Radiofrequenz (3.2 W/cm^2)
Bias: Erde oder Bias (-100V)
Prozessdruck: $3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$
Prozessgase: 50 sccm Ar, 30 sccm O_2
Prozesszeit: 1 min.

Beispiel 3: Plasma-aktiviertes MOCVD-Verfahren

Ein Titan-haltiges Prozessgas, beispielsweise Tetrakis-Isopropoxid ($\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$) wird gemeinsam mit Sauerstoff und Argon (Trärgas) in die Reaktionskammer eingeleitet und eine 20 nm dünne amorphe TiO_2 -Schicht (2) auf dem Substrat (1) abgeschieden.

Substrat: Faser, Folie, Membran, Textil, Behälter
Leistung: 150 Watt Radiofrequenz (13.5 MHz) oder 200 W Höchsthäufigkeit (2.45 GHz) oder 150 Watt Niederfrequenz (20 kHz)
Bias: Bias (-100 V) oder Erde
Prozessdruck: $1 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$
Prozessgase: 60 sccm $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 30 sccm Ar, 30 sccm O_2
Prozesszeit: 2 min.

Beispiel 4: Leitfähige Titanoxid-Zwischenschicht (5)

Es wird eine elektrisch leitfähige Titanoxid-Schicht, beispielsweise eine Ti_4O_7 -Schicht (5) auf das Substrat (1) gemäss Beispiel 1 oder 3 abgeschieden bei leicht modifizierten Reaktionsbedingungen.

Beispiel 5: Kombination von reaktivem Sputterprozess und Plasma-aktivierter MOCVD

Es wird eine ca. 20 nm dicke TiO -Schicht (3) auf das Substrat (1) gemäss Beispiel 1 abgeschieden und anschließend wird ein Titan-haltiges Prozessgas, gemäss Beispiel 3 gemeinsam mit Sauerstoff und Argon (Trärgas) in die Reaktionskammer eingeleitet und eine 10 nm dünne polykristallines Anatase TiO_2 -Schicht (4) auf dem Substrat (1) abgeschieden.

Substrat: Faser, Folie, Membran, Textil, Behälter
Leistung: 150 W Radiofrequenz (13.5 MHz) oder 200 W Höchsthäufigkeit (2.45 GHz) oder 120 W Niederfrequenz (20 kHz)

153302

Bias: Erde
Prozessdruck: $1 \cdot 10^{-1}$ mbar
Prozessgase: 40 sccm $\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_4$, 30 sccm Ar, 30 sccm O_2
Prozesszeit: 3 min.

153902

Patentansprüche

1. Chemische, mechanische und/oder optische Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) auf einem Kunststoffsubstrat (1), welche Schicht aus Titandioxid (2) besteht, wobei diese Schicht (2) durch reaktive Verdampfung, Kathodenzerstäubung, Ionenstrahl-unterstützte Methoden, oder Sol-Gel-Verfahren abgeschieden ist oder ausgehend von wenigstens einer Titan-haltigen Komponente verdampft ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) aus Titanoxiden besteht, welche in der Grundschrift (3) einen Sauerstoff-Gehalt von 33.5 - 65.5 at% aufweisen und deren Oberschicht (4) durch die Prozessführung oder mit einer anschließenden Postoxidation der Sauerstoff-Gehalt auf 66.7 at% erhöht ist.

2. Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) eine Schichtdicke von 3 - 1000 nm, vorzugsweise 300 nm aufweist, wovon mindestens 10%, vorzugsweise 10 - 50% der Schicht (2) aus der Oberschicht (4) bestehen, welche aus Titandioxid mit einem Sauerstoff-Gehalt von 66.7 at % besteht.
3. Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Selbst-Reinigung, die Wasseraufbereitung und den Anti-Fogging-Effekt mindestens die obersten fünf Atomlagen der Oberschicht (4) aus der Titandioxid kristallinen Modifikation Anatase bestehen, welche photokatalytisch aktiv ist.
4. Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass für den Flammenschutz eine amorphe oder kristalline Titanoxid-Schicht (2) auf das polymere Substrat abgeschieden wird, wobei der Sauerstoff-Gehalt 59 bis 65.5 at% beträgt.
5. Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (1) ein polymeres oder natürliches Material ist, insbesondere ein Polycarbonat, Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Polyethylen, Polyamid, Fluoropolymere, Wolle, Baumwolle, Seide oder auch Verbundwerkstoffe davon sowie Folien, Textilien, Membrane, Pulver, Fasern, Gitter und Garne.

1830:03

6. Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass vorerst eine elektrisch leitende Titanoxid-Zwischenschicht (5) abgeschieden wird und auf dieser eine dünne Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) oder eine Oberschicht (4) abgeschieden ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die aus TiO oder aus TiO_x mit $1.0 \leq x \leq 1.9$ bestehende Grundschrift (3) oder die aus TiO_x bestehende Zwischenschicht (5) oder die Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) reaktiv auf das Substrat (1) abgeschieden wird und anschließend thermisch und/oder mit einem Plasmaprozess an der Oberfläche so postoxidiert wird, dass eine Oberschicht (4) aus kristallinem oder amorphem Titandioxid entsteht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Titandioxid bestehende Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) mit einer Zerstäubungskathode als Titandioxid auf das Substrat (1) oder auf die Grundschrift (3) abgeschieden wird.
9. Verwendung einer Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, für eine Erhöhung der thermischen Stabilität und Flammhemmung bei polymeren Materialien wie Folien, Membrane, Fasern, Pulver, Textilien, Behälter.
10. Verwendung einer Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, als aktiver Hygieneschutz für die Aufbereitung von Wasser, insbesondere von Trinkwasser unter Einwirkung der UV-Strahlung wie Folien, Membrane, Fasern, Pulver, Textilien, Behälter und der Selbstreinigung von textilen Geweben.

153002

Zusammenfassung

Eine chemische, mechanische und/oder optische Schutz- und/oder Funktionsschicht (2) auf einem polymeren und/oder Naturfaser-haltigem Material (1), welche Schicht aus Titanoxiden (3) mit einem Sauerstoff-Gehalt von 33.5 bis 65.5 at% bestehen und an der Oberfläche eine dünne Oberschicht (4) mit einem Sauerstoff-Gehalt 66.7 at% aufweisen. Die Schutz- und/oder Funktionsschicht wird beispielsweise als Flammenschutzschicht von Textilien und/oder als photokatalytisch aktive Hygieneschutzschicht von Textilien, Membranen, Fasern und Behältern verwendet.

(Fig. 3)

Probe No.	Substrat	Verfahren	Schichtdicke [nm]	Stöchiometrie	LOI ^a [vol%]	ΔRHR ^b [%]	Permeabilität ^c [ccm/m ² ·d·bar]	Photokatalytische Aktivität ^d ΔABS
1	PET-Gewebe	RF-Magnetron Sputtern von TiO ₂	23	TiO _{2,0} Rutil	-	19	1.1	-
2	PET-Gewebe	RF-Magnetron Sputtern von TiO ₂	216	TiO _{1,9} Rutil	-	25	1.3	-
3	PET-Folie 12 μm	RF-Magnetron Sputtern von Ti(s) + O ₂ + Postoxidation	39 8	TiO _{1,0} TiO _{2,0} Anatase	-	33		- 0.007
4	PET-Faser	PA-MOCVD	10	TiO _{2,0} amorph	-	47	1.7	-
5	PA-6-Gewebe	RF-Magnetron Sputtern von TiO ₂	186	TiO _{2,0} Rutil	27	27	-	-
Ref.	PET-Gewebe	unbehandelt	-	-	-	-	-	-
Ref.	PA-6-Gewebe	unbehandelt	-	-	23	-	-	-

Tab. 1: Ausgewählte keramische Titanoxid-Schichten und ihre Schutz- bzw. Funktionswirkung

- a LOI (Limiting Oxygen Index) ISO 4589-2 / ASTM D2863-77: Bestimmung des limitierenden Sauerstoff-Gehaltes in einem Gasgemisch in vol.% bei einer Flamme, um die Probe zu verbrennen.
- b RHR (Rate of Heat Release): Grad an Wärmeabgabe (Wärmefreisetzung) in [kW/m²·s], ΔRHR = Abnahme der RHR-Werte von beschichtetem zu unbeschichtetem Material in %.
- c Sauerstoff - Durchlässigkeit [ccm/(m²·d·bar)]: ASTM D 3985-95 bei 0% rel. Feuchtigkeit und 23°C gemessen mit einer 12 μm dicken beschichteten PET-Folie, wobei die unbeschichtete PET-Folie 124 ccm/(m²·d·bar) Sauerstoff-Gas permeieren lässt.
- d Sinku-Riko PCC-1 photokatalytisches Evaluationssystem mit einer 1 mmol konzentrierten Methylenblau-Lösung, in welche die Probe während einer Stunde aufbewahrt wird. Anschließend wird mit einer UV-Lampe (1 mW/cm²) bestrahlt und während 30 min. die Änderung der Absorption ΔABS bei 650 nm gemessen.

Unveränderliches Exemplar
Exemplaire invariable
Esemplare immutabile

1/1

1000000

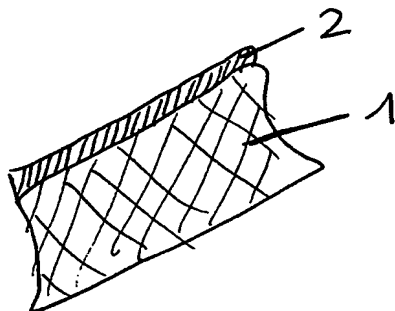


Fig. 1

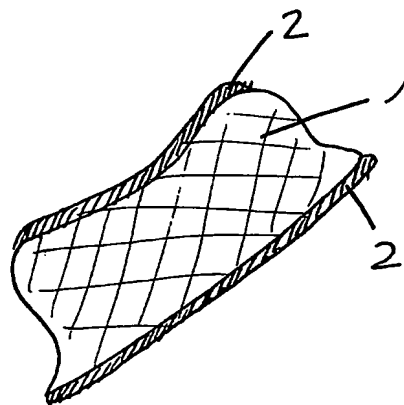


Fig. 2

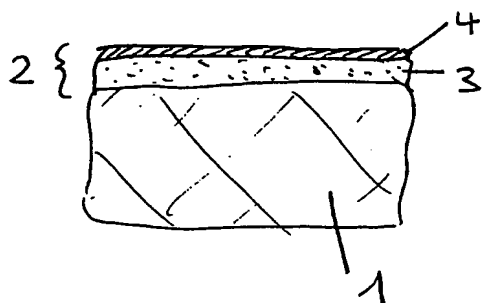


Fig. 3

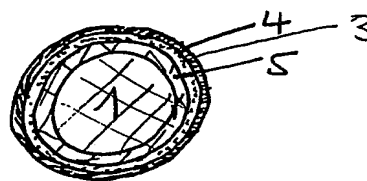


Fig. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.